

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70482

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C09D 5/33

C08K 3/22

C08L101/00

識別記号

PRB

KAE

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全8頁)

(21) 出願番号 特願平5-260250

(22) 出願日 平成5年(1993)10月18日

(31) 優先権主張番号 特願平5-162200

(32) 優先日 平5(1993)6月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地

三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地

三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 関口 昌宏

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地

三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

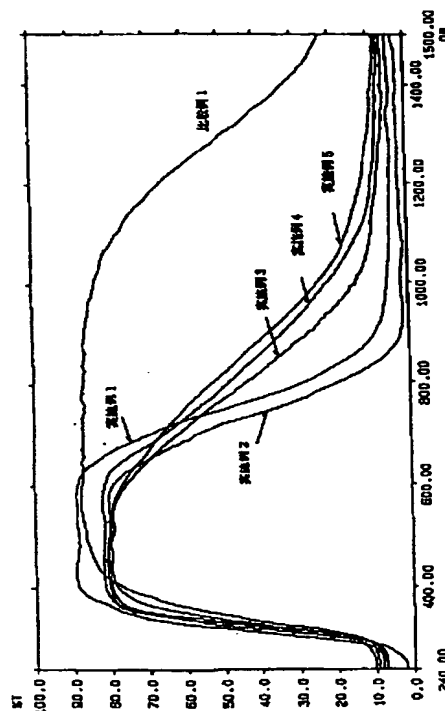
(54) 【発明の名称】 赤外線カットオフ膜とその形成材

(57) 【要約】

【目的】 可視光に対して透明、赤外光に対してカットオフ効果の優れた膜と、そのための無公害型の膜形成材。

【構成】 ITO粉末（好ましくは、1000 nm 以下のある波長より長波長側の赤外線をカットオフするもの）を水および／またはアルコール中に結合剤（金属アルコキシドおよび／または有機樹脂）とともに含有させた膜形成材から透明膜を形成する。

【効果】 環境に悪影響を及ぼさず、低コストで大面積の透明赤外線カットオフ膜を量産できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 錫ドープ酸化インジウム粉末と、水および／またはアルコールに可溶性または分散性の結合剤とを、水および／またはアルコール中に含有することを特徴とする赤外線カットオフ膜形成材。

【請求項 2】 結合剤が、(1) Si、Al、ZrもしくはTiのアルコキシドおよび／もしくはその部分加水分解物、(2) 水および／またはアルコールに可溶性または分散性の有機樹脂、または(3) 前記(1) と(2) との混合物であることを特徴とする、請求項 1 記載の赤外線カットオフ膜形成材。

【請求項 3】 錫ドープ酸化インジウム粉末が、1000 nm 以下のある波長以上より長波長側の赤外線を全面的に 90%以上カットオフするものである、請求項 1 または 2 記載の赤外線カットオフ膜形成材。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の赤外線カットオフ膜形成材から形成された赤外線カットオフ膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、環境に有害な有機溶媒ではなく、水および／またはアルコールを粉末分散媒とし塗布、印刷あるいは噴霧によって、低コストで量産性よく大面積化が容易な赤外線カットオフ機能を有する透明膜を形成することができる膜形成材とそれから形成された膜に関するものである。

【0002】 従って、本発明の赤外線カットオフ材は、近年多発しているカードや金券等の偽造に対する防止手段として、あるいは冷暖房効率改善に効果の高い赤外線反射膜として利用することができる。特にハウジングの一般窓、サンルームの屋根材、壁材、あるいは自動車のガラス等に適用した場合、夏期は太陽光の赤外線カットオフ効果により大幅な冷房用電力節減効果を発揮し、また冬期は室内の保温に効果を発揮する。

## 【0003】

【従来の技術】 可視領域の光に対して透明（透過性）であって、赤外領域の光に対しては反射性である赤外線カットオフ機能を有する透明膜として従来より知られているのは、(a) 錫ドープ酸化インジウム（以下、ITOと略記する）の薄膜を物理蒸着、化学蒸着、またはスパッタリングによってガラス基板上に形成したもの、(b) フタロシアニン系、アントラキノン系、ナフトキノン系、シアニン系、ナフトロシアニン系、高分子縮合アゾ系、ピロール系等の有機色素型の近赤外吸収剤か、またはジチオール系、メルカプトナフトール系などの有機金属錯塩を、有機溶媒と有機バインダーとを用いてインク化して基板に塗工するか、或いは樹脂に練り込んでフィルム化し、基板上にラミネートしたものなどである。

【0004】 しかし、(a) については、高真空や精度の高い雰囲気制御が必要な装置を使用しなければならない

ため、コスト高になるばかりか、膜の大きさ、形状にも限りがある。しかも、量産性が悪く、汎用性に乏しい等の問題もある。

【0005】 (b) については、(a) の問題点は解決されるものの、可視領域の光の透過率が低く、暗褐色から暗青色の濃厚な着色を有している上、多くは 690～1000 nm 程度の限られた近赤外領域の赤外線吸収であるため、例えばハウジングの一般窓、サンルームの屋根材、壁材等へ利用した場合には、窓やガラスを通した室内外の視認性が悪く、色調から受ける美観性にも劣る上、室内の冷暖房効果も不十分である等の問題点がある。

【0006】 これらの問題点に鑑み、(c) 有機バインダー（ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂等）に赤外線カットオフ機能を有する粒径 0.02～0.2 μm の SnO<sub>2</sub> 微粉末と有機溶剤（ケトン系、芳香族系等）と微量の分散剤（アニオン系界面活性剤）とを加えて調合した塗料を基材に塗布して赤外線吸収性の膜を形成することが最近になって提案された（特開昭 63-281837 号公報）。

【0007】 しかし、この膜によって十分な赤外線カットオフ機能を発現させるためには、膜厚を 12 μm 以上としてホットプレス処理をする必要がある。このように厚膜となると可視光に対する光透過率が 50～60% 程度と低くなって透明性が阻害されるばかりか、溶剤規制が一段と厳しくなっている状況のなかで環境上に有害な有機溶媒を用いる等の多くの問題点がある。

【0008】 以上のように、現状では市場の要求にあった赤外線カットオフ機能を有する透明膜は未だに出現していない。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、(1) 可視光に対する透明性が高く、しかも赤外線カットオフ効果に優れた膜を、(2) 環境に対して有害な有機溶媒を用いずに、水および／またはアルコール系の膜形成材によって、(3) 低コストで大面積化が容易であり、かつ量産性よく形成することができる膜形成材、およびそれから形成された透明赤外線カットオフ膜を提供することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、無機酸化物半導体である ITO（錫ドープ酸化インジウム）の粉末を透明マトリックス中に分散させた粒子分散系が上記目的の達成に最適であることを見出し、本発明に到達した。

【0011】 ここに、本発明の要旨は、

① ITO 粉末と、水および／またはアルコールに可溶性または分散性の結合剤とを、水および／またはアルコール中に含有することを特徴とする赤外線カットオフ膜形成材、および

② この赤外線カットオフ膜形成材から形成された赤外線カットオフ膜にある。

【0012】好適態様において、前記結合剤は、(1) S i、Al、ZrもしくはTiのアルコキシドおよび／もしくはその部分加水分解物、(2) 水および／またはアルコールに可溶性または分散性の有機樹脂、または(3) 前記(1)と(2)との混合物である。また、ITO粉末が、1000 nm以下のある波長以上より長波長側の赤外線を全面的に90%以上カットオフする特性を有していることが好ましい。このようなITO粉末を使用すると、結合材と組合わせた場合の赤外線カットオフ効果の低下が少なく、近赤外領域の可視域に近い低波長側から赤外線を広い波長範囲にわたってカットオフすることができる。

【0013】ITO粉末は透明導電性粉末として開発された材料であり、適当な結合材と組合わせて塗料化し、透明導電膜の形成材料としてこれまで使用されてきた。しかし、ITO粉末の赤外線カットオフ機能に着目した利用はこれまで試みられたことがなかった。

【0014】本発明者等が調査した結果、ITO粉末は近赤外線領域でのカットオフ効果が高く、これを水系および／またはアルコール系で塗料化して形成した膜が赤外線カットオフ膜として有用であることを究明した。

【0015】しかし、ITO以外の無機酸化物半導体で、例えば、アンチモンドープ酸化錫(ATOと略記)、アルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)等では、実用に適したレベルの赤外線カットオフ効果は得られなかった。

【0016】[ITO粉末] ITO粉末の平均一次粒子径は0.2μm以下、好ましくは0.1μm以下であることが、透明性(可視光に対する透過性)を阻害しないことから好ましい。

【0017】従って、ガラス等の透明基体上に形成された赤外線カットオフ膜や透明フィルム、透明成形体のように、透明性を必要とする用途においては、ITO粉末はこのような微粉末であることが好ましい。ただし、透明性をさほど必要としない用途(例、壁や屋根の赤外線カットオフ材)の場合には、より大粒子径のITO粉末を使用することもできる。ITO粉末中のSnドープ量は、Sn/(Sn+In)のモル比が0.01~0.15、特に0.04~0.12となる範囲内が好ましい。

【0018】ITO粉末は、一般にInと少量のSnの水溶液を含む水溶液をアルカリと反応させてInとSnの水酸化物を共沈させ、この共沈物を原料として、これを大気中で加熱焼成して酸化物に変換させることにより製造される。原料として、共沈物ではなく、InとSnの水酸化物および／または酸化物の混合物を使用することもできる。本発明においては、このような従来方法で製造されたITO粉末、或いは導電性粉末として市販されているITO粉末をそのまま利用することもできる。

【0019】ただし、このような従来法により製造されたITO粉末は、可視領域での透過性に優れ、透明性は良好であるが、赤外線カットオフ効果は、1000 nm 超、

たいていは1200 nm以上の波長領域の赤外線しかカットオフせず、1200 nm以下、特に1000 nm以下の領域の赤外線のカットオフ効果が不足していることが多い。従って、このようなITO粉末を樹脂マトリックス中に分散させた場合には、可視域に近接した波長域の赤外線をカットオフすることができないが、この場合でも1800 nmより長波長側の赤外線はカットオフできるので、金券、カード類の偽造防止インク、あるいはかくしバーコード用インクのような用途には有効である。

【0020】好適態様にあつては、ITO粉末として、1000 nm以下のある波長以上より長波長側の赤外線を全面的に90%以上カットオフする特性を有する(即ち、最低カットオフ波長が1000 nm以下である)ものを使用する。ここで、最低カットオフ波長とは、赤外領域またはその近傍(600 nm以上)において光のカットオフ率が少なくとも90%となる最低の波長を意味する。これは、光透過スペクトルにおいて、長波長側方向で光透過率が10%以下となる波長領域における最低波長に相当する。より好ましくは、ITO粉末の最低カットオフ波長は700~900 nmの範囲内にある。

【0021】最低カットオフ波長が1000 nm以下である、好ましいITO粉末は、原料(水酸化物および／または酸化物)を加圧不活性ガス中で焼成するか、或いは大気中での焼成により得られたITO粉末を加圧不活性ガス中で熱処理することにより製造することができる。ただし、製造方法はこれに限られるものではなく、最低カットオフ波長が1000 nm以下であれば、他の方法で製造されたITO粉末も有用である。

【0022】このようなITO粉末の特性を調べたところ、粉末の色調はx y色度図上でx値0.220~0.295、y値0.235~0.325の範囲内であり、かつ結晶の格子定数が10.110~10.160Åの範囲内にあるという共通の特性を有していた。従って、この特性を調べることによって、本発明で用いる好ましいITO粉末を特定することができる。

【0023】この好ましいITO粉末の原料は、従来法と同様に調製すればよい。例えば、Sn/(Sn+In)のモル比が好ましくは0.01~0.15、特に0.02~0.12となる割合でInとSnの水溶性化合物(例、塩化物、硝酸塩など)を水に溶解させた水溶液を、アルカリ水溶液(例、アルカリ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩などの水溶液)と反応させて、各水溶性化合物を加水分解し、In-Sn共沈水酸化物を析出させる。この時点で可及的に微細な沈殿が析出するように、一方の水溶液を他方の水溶液に攪拌下に滴下しながら反応を進めることが好ましい。

【0024】こうして得た含水状態のIn-Sn共沈混合水酸化物をそのまま、或いはこれを加熱乾燥して水分を除去した無水の混合水酸化物、または脱水をさらに進めて、少なくとも部分的に酸化物とした混合(水)酸化物

を原料として用いる。この時の加熱温度は、乾燥だけであれば200℃以下、特に150℃以下でよいが、酸化物に変換するのであれば、より高温(例、200~900℃)で加熱することができる。得られた原料を、酸素を遮断した加圧不活性ガス雰囲気中で、完全に酸化物になるまで焼成すると、上記ITO粉末が得られる。或いは、原料を従来と同様に、例えば大気中で焼成してITO粉末を得た後、この粉末を加圧不活性ガス雰囲気中で熱処理することによっても、上記の好ましいITO粉末が得られる。

【0025】この焼成または熱処理(以下、これらを熱処理と総称する)時の不活性ガス雰囲気は、アルゴン、ヘリウムなどの希ガス、窒素ガス、およびこれらの混合ガスのいずれでもよい。不活性ガス雰囲気の圧力条件は、室温下における全圧で2kgf/cm<sup>2</sup>以上、特に5~60kgf/cm<sup>2</sup>の範囲内が好ましい。

【0026】不活性ガス雰囲気の圧力が2kgf/cm<sup>2</sup>未満では、赤外線カットオフ効果は従来のITO粉末と同程度であり、その改善はほとんど得られないが、温度が800℃を超えるような高温では、圧力が常圧であっても、上記の好ましいITO粉末が得られることがある。圧力を60kgf/cm<sup>2</sup>を超えて高くしても、それ以上の効果の改善がわずかであるので、実用上はこれ以上の加圧は必要ない。不活性ガス雰囲気中の酸素分圧は0.2kgf/cm<sup>2</sup>(150 Torr)以下、特に0.02kgf/cm<sup>2</sup>(15 Torr)以下に制限することが好ましい。

【0027】加熱処理温度は、一般に350~1000℃の範囲内、好ましくは400~800℃の範囲内が効果的である。処理温度が350℃以下であると、微粒子化の効果は高いが、赤外線カットオフ効果の改善はほとんど得られない。一方、1000℃以上では粒子径が著しく成長してしまうため、透明性が要求される分野に使用する場合には好ましくない。また、加熱処理時間については、原料またはITO粉末に均一な加熱処理が達成されればよく、その仕込量や温度によっても異なるが、一般には1~4時間の範囲内である。昇温、降温速度は特に制限されない。

【0028】[膜形成材]本発明の膜形成材は、ITO粉末と結合剤とを水および/またはアルコール中に分散ないし溶解させたものである。

【0029】ITO粉末を分散させ、結合剤を溶解ないし分散させる媒質としては、環境に有害な有機溶媒ではなく、水および/またはアルコールを使用する。媒質に適したアルコールの例は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノールなどであり、これらの1種もしくは2種以上が使用できる。また、水とアルコールとの混合溶媒も使用できる。

【0030】結合剤としては、媒質の水および/またはアルコールに可溶性または分散性の任意の結合剤が使用

できるが、好ましくは(1) Si、Al、ZrもしくはTiのアルコキシドおよび/もしくはその部分加水分解物、(2) 水および/またはアルコールに可溶性または分散性の有機樹脂、および(3) これらの混合物から選択される。

【0031】(1) のアルコキシドの例には、Si、Al、ZrおよびTiから選ばれた金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等、ならびにこの異性体(イソプロポキシド、sec-ブトキシド、t-ブトキシド等)が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上を使用できる。

これらの金属アルコキシドは、これを水またはアルコールに溶解させて塗布すると、乾燥過程で加水分解により酸化物に変化して金属酸化物からなる透明な膜を形成する。従って、本発明においてITO粒子を結合する結合剤として使用することができる。

【0032】適当な金属アルコキシドの具体例としては、シリコンテトラエトキシド(エチルシリケート)、アルミニウムトリイソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド等がある。金属アルコキシドに少量の水および/または酸を添加して多量体とした金属アルコキシドの部分加水分解物も、金属アルコキシドに代えて、または金属アルコキシドと混合して、使用することができる。

【0033】本発明において使用可能な別の結合剤は、水および/またはアルコールに可溶性または分散性の透明皮膜を形成することのできる有機樹脂である。この種の結合剤としては、水系またはアルコール系塗料に使用されている有機樹脂がある。水系の場合には、水溶性樹脂あるいは水分散性エマルジョン樹脂を使用する。このような樹脂の例には、水溶性アルキッド樹脂、ポリビニルアルコール、ポリブチルアルコール等、或いはアクリル、アクリルースチレン、酢酸ビニル等のエマルジョン型水分散性樹脂である。アルコール系の場合には、ポリビニルブチラルなどのポリビニルアセタールなどのアルコールに可溶性もしくは分散性の樹脂も結合剤として使用できる。

【0034】結合剤が金属アルコキシドであると、ITO粒子が金属酸化物マトリックス中に分散した完全無機質の膜を得ることができる。この膜は、可視光に対する光透過率に特に優れ、皮膜が硬質であり、耐熱性にも優れている。一方、結合剤が有機樹脂であると、可撓性に優れた膜を得ることができる。従って、赤外線カットオフ機能を有する透明膜を形成する基体の種類および用途に応じて結合剤の種類を選択すればよい。

【0035】例えば、基体がプラスチックフィルムである場合には、基体の可撓性を損なわないように、結合剤として有機樹脂を使用して赤外線カットオフ機能を有する透明膜にも可撓性を確保することが好ましい。一方、基体がガラスであり、膜硬度が要求される場合には、結合剤として金属アルコキシドを使用することが好ましい。

【0036】更に、結合剤として上記有機樹脂と金属アルコキシドとを併用することもできる。これにより結合剤が金属アルコキシドの場合の透明性に優れた赤外線カットオフ機能を有する膜に可撓性も付与することができる。

【0037】本発明の膜形成材の組成は、ITO粉末100重量部に対して結合剤（金属アルコキシドは酸化物としての量、樹脂は固形分としての量）が2~200重量部の範囲内が好ましい。分散媒の水および／またはアルコールの量は、塗布、印刷、噴霧、浸漬などの適用形態に適した粘性が得られるような量であればよいが、通常はITO粉末100重量部に対して10~1000重量部の範囲内である。

【0038】結合剤が金属アルコキシドであり、分散媒がアルコールである場合には、必要に応じてアルコキシドの加水分解促進のため、金属アルコキシド100重量部に対して1重量部以下の酸、または20重量部以下の水を添加してもよい。また、結合剤が有機樹脂である場合には、必要に応じて硬化剤、架橋剤などを少量配合することもできる。本発明の赤外線カットオフ機能を有する透明膜形成材に含有される添加剤としては、pH調製剤、消泡剤、湿潤剤などが掲げられる。

【0039】[赤外線カットオフ膜]本発明の赤外線カットオフ機能を有する膜形成材は、基体に塗布、印刷、噴霧、浸漬などの適当な膜形成手段で適用したあと、必要に応じて加熱下に分散媒を除去して乾燥させると、赤外線カットオフ機能を有する透明膜を形成することができる。乾燥温度は、媒質や結合剤の種類に応じて選択すればよい。

【0040】形成された赤外線カットオフ膜は、金属酸化物または有機樹脂マトリックス中にITO粉末が均一に分散した粒子分散系の構造をもつ。この赤外線カットオフ膜は、マトリックス種やITO粉末の配合量などの他の条件が同じであれば、使用したITO粉末の特性に応じた赤外線カットオフ特性を示す。ITO粉末が同じであれば、マトリックスに対するITO粉末の割合が多いほど、赤外線カットオフ効果が高くなる傾向がある。

【0041】例えば、使用したITO粉末の最低カットオフ波長が1000nm以下であれば、本発明の赤外線カットオフ膜は、一般に可視光に対して80%以上の光透過率、赤外線に対しては850~1500nmの範囲内のある波長より長波長側の赤外線を全面的に80%以上カットオフするという特性を示す。使用したITO粉末の最低カットオフ波長が1000nmより大きい場合には、赤外線カットオフ膜の特性はこれより劣り、80%以上の赤外線カットオフが始まる波長は1800nmより長波長となる。

【0042】可視光に対する光透過率（透明性）は、ITO粉末の平均一次粒子径が0.2μm以下、特に0.1μm以下であれば、この粉末が媒体中に均一に一次粒子分散すると可視光に対する光の散乱が極度に抑えられるた

め、80%以上の透明性を保持させることができる。従って、透明性を阻害せずに、赤外線を選択的にカットオフできる。

【0043】本発明の赤外線カットオフ膜は、低コストで量産性よく大面積のものを製造できるにもかかわらず、可視域に近接した近赤外域から赤外線を高い効率で全面的にカットオフすることができるという非常に優れた赤外線カットオフ特性と高い透明性を示すことができる。さらに、ITO粉末はもともと導電性粉末として開発されたものであり、例えば本発明の赤外線カットオフ膜は表面抵抗値が $10^3 \sim 10^8 \Omega/\square$ の範囲内の高い導電性を示す。従って、本発明の赤外線カットオフ材は、帯電防止やほこりの付着防止の機能も併せ持ち、例えば、ガラスや壁に使用した時に汚れにくいという効果が同時に発揮される。

【0044】本発明のITO粉末を含有する赤外線カットオフ膜形成材と赤外線カットオフ膜は、例えば、窓ガラス、サンルーフ、光ファイバー、プリペイドカード、サンバイザー、PET（ポリエチレンテレフタレート）ボトル、包装用フィルム、メガネなどの製品に適用して、製品に赤外線反射効果を付与することができる。

【0045】窓ガラスに対しては、本発明の赤外線カットオフ膜形成材を、適当な塗布手段（例、塗装、スプレー、浸漬など）でガラスに塗布し、ITO粉末を含有する透明膜をガラス上に形成することができる。こうして窓ガラスの表面に設けたITO粉末を含有する透明膜により、太陽光線の赤外線を広い波長範囲で反射することができ、室内の冷暖房効率が著しく改善される。

【0046】プリペイドカードに対しては、本発明のITO粉末を含有する膜形成材をプリペイドカードの所定部分に塗布して赤外線カットオフ膜を形成しておく。このプリペイドカードに赤外線を照射し、反射光の有無を検査することにより偽造か否かを判別することができる。

【0047】残りのサンルーフ、光ファイバー、サンバイザー、PETボトル、包装用フィルム、メガネについても、上記の窓ガラスと同様に、ITO粉末を含有する膜形成材から赤外線反射効果を有するITO含有透明膜を形成することができる。

【0048】上述した用途以外に、赤外線反射が求められる他の用途にも本発明のITO粉末含有膜形成材を適用することができる。例えば、貯蔵庫のガラスもしくはプラスチック製透明壁面にITO粉末を含有する透明膜を形成すると、庫外表面の結露や庫内の温度上昇を防止できる。また、貯蔵庫の壁面が不透明であっても、ITO粉末含有膜を形成しておく、外部から赤外線を遮断して庫内の温度上昇とそれによる貯蔵物品の変質を防止できる。

【0049】ビニールハウスや温室に適用した場合には、フィルムやガラスの表面に本発明の膜形成材からI

ITO粉末を含有する膜を形成することによって、ハウスの保温効果により植物の成長が促進されるという効果が得られる。

【0050】本発明のITO粉末を含有する膜形成材は、衣服、布団などの繊維製品に塗布またはスプレーにより適用して、繊維表面にITO粉末を含有する膜を形成することもできる。それにより、人体から輻射される遠赤外線が繊維から反射するようになるので、保温性が高まる。

【0051】焙焼室、電子レンジ、トースター、オーブンなどの覗き窓に対しても、ガラス窓と同様の手法でITO粉末含有膜形成材を適用することができる。同様に、ガラスヒータを用いた電気暖房機においても、ガラスヒータの周囲にITO粉末を含有する膜を形成することにより、電気抵抗体から放射される熱が効率よく反射して、暖房効果が高まる。本発明によれば、以上のような機能を従来より有効に発揮させることができる。

【0052】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに説明するが、これらは本発明を限定するものではない。以下の実施例および比較例において、粉末の平均一次粒子径は、比表面積(BET)の測定値から、次の粒子径式：

$$a(\mu\text{m}) = 6 / (\rho \times B)$$

[a: 平均粒子径、 $\rho$ : 真比重、B: 比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )]

に基づいて算出した。このようにして比表面積から求めた粒子径は透過式電子顕微鏡から直接観察した粒子径とほぼ一致することが確認されている。BET法による比表面積は、マイクロトラック社製のベータソープ自動表面積計4200型を用いて測定した。また、粉末および膜の光透過スペクトルは、積分球付き自記分光光度計U-4000型(日立製作所社製)を用いて、拡散反射法により測定した。

【0053】A. 粉末の製造

(製造例1)  $\text{InCl}_3$ 、水溶液1.8 L( $\text{In}$ 金属600 g含有)と60%  $\text{SnCl}_4$ 、水溶液 22.92 g ( $\text{Sn}$ 金属6.27 g含有)との混合水溶液を、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  3100 g/12 L の水溶液中に、70℃の加温下で攪拌しながら滴下し、最終pH8.5にして $\text{In-Sn}$ 共沈水酸化物を析出させた。次に、静置して沈殿を沈降させた後、上澄み液を除去し、イオン交換水を加えて静置・沈降と上澄み液除去の操作を6回(水の添加量は1回につき10 L)繰り返すことにより、沈殿を十分に水洗した後、吸引濾過により沈殿を濾別して、含水水酸化物の沈殿を得た。この沈殿を110℃で一晩乾燥させた。

【0054】この乾燥させた共沈水酸化物250 gを長さ250 mmの半割石英ポートに入れ、内径70 mm、長さ700 mmのインコロイ800製チューブからなる密閉加圧管状炉を用いて加圧窒素ガス雰囲気下に焼成した。即ち、ポートを管状炉に入れた後、系内を真空中に排気し、窒素ガスで圧力15  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ に加圧し、密閉下で温度600℃に昇温

させ、この温度に3時間保持して焼成を行い、ITO粉末を得た。

【0055】得られたITO粉末の平均一次粒子径は0.032  $\mu\text{m}$ であり、光透過スペクトルは、750 nm以上では全面的に94%以上のすぐれた赤外線カットオフ効果認められた。その最低カットオフ波長は700 nmであった。

【0056】(製造例2)比較のために、ITO以外の導電性粉末の例として、アンチモンドープ酸化錫(ATO)粉末を次のようにして調製した。 $\text{SnCl}_4$ 、水溶液1.8 L ( $\text{Sn}$  金属600 g含有)と $\text{SbCl}_3$ 、水溶液0.2 L ( $\text{Sb}$  金属80 g含有)との混合水溶液を、 $\text{NaOH}$  900 g/12 L の水溶液中に、90℃の加温下で攪拌しながら滴下し、最終pH7にして $\text{Sn-Sb}$ 共沈水酸化物を析出させた。次に、静置して沈殿を沈降させた後、上澄み液を除去し、イオン交換水を加えて静置・沈降と上澄み液除去の操作を6回(水の添加量は1回につき10 L)繰り返すことにより、沈殿を十分に水洗した後、吸引濾過により沈殿を濾別して、含水水酸化物の沈殿を得た。この沈殿を110℃で一晩乾燥させた。

【0057】次に製造例1と同様にして同条件で焼成し、ATO粉末を得た。この粉末の平均一次粒子径は0.029  $\mu\text{m}$ であり、光透過スペクトルは、1200 nmで33%以上、1240 nm以上でようやく全面的に96%以上の赤外線をカットオフすることが認められた。その最低カットオフ波長は1240 nmであった。

【0058】B. 赤外線カットオフ膜の形成

(実施例1)製造例1で得たITO粉末10 gを、ペイントシェーカー(ガラスビーズ25 g)を使用してエチルアルコール20 g中に60分間分散させた。次に、この粉末分散液に結合剤としてエチルシリケート10 g、このアルコキシシドの加水分解促進のために1 N塩酸 0.4 g、純水 2 gを加え、さらに150分間振盪し、ビーズを除去して膜形成剤を調製した。次に、この膜形成剤をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムにバーコーターを使用して、乾燥膜厚で1  $\mu\text{m}$ 厚になるように塗布し、100℃で乾燥した後、得られた透明膜の特性を調べた。

【0059】(実施例2)製造例1で得たITO粉末10 gを、ペイントシェーカー(ガラスビーズ25 g)を使用してイソプロピルアルコール90 g中に60分間分散させた。次に、この粉末分散液に結合剤としてエチルシリケート10 g、チタニウムテトラプロポキシシド 3.5 gを加え、さらに150分間振盪し、ビーズを除去して膜形成剤を調製した。その後、実施例1と同様にして透明膜を形成した。

【0060】(実施例3)製造例1で得たITO粉末10 gを、ペイントシェーカー(ガラスビーズ25 g)を使用して純水10 g中に120分間分散させた。次に、この粉末分散液に結合剤として水溶性アルキッド樹脂(固形分50%) 7 g、硬化剤としてナフテン酸コバルト 0.3 gを加え、さらに150分間振盪し、ビーズを除去して膜形成剤

を調製した。その後、実施例1と同様にして透明膜を形成した。

【0061】(実施例4)製造例1で得たITO粉末10gを、ペイントシェーカー(ガラスビーズ25g)を使用して純水10g中に120分間分散させた。次に、この粉末分散液に結合剤としてエマルジョンタイプのアクリル樹脂(固形分40%)5gを加え、さらに90分間振盪し、ビーズを除去して膜形成剤を調製した。その後、実施例1と同様にして透明膜を形成した。

【0062】(実施例5)製造例1で得たITO粉末10gを、ペイントシェーカー(ガラスビーズ25g)を使用してエチルアルコール20g中に60分間分散させた。次に、この粉末分散液に結合剤としてエチルシリケート10gとエチルアルコール10gに溶解したポリブチルアルコール樹脂0.5gとを加え、さらに90分間振盪し、ビーズを除去して膜形成剤を調製した。その後、実施例1と同様にして透明膜を形成した。

【0063】(比較例1)製造例2で得たATO粉末10g、ペイントシェーカー(ガラスビーズ25g)を使用してエチルアルコール20g中に60分間分散させた。次に、この粉末分散液に結合剤としてエチルシリケート10g、このアルコキシドの加水分解促進のための1N塩酸0.4g、純水2gを加え、さらに150分間振盪し、ビーズを除去して膜形成剤を調製した。その後、実施例1と同様にして透明膜を形成した。

【0064】以上の実施例および比較例で得た膜の光透過スペクトルを図1にまとめて示す。実施例1~5で得たITO粉末含有膜は、いずれも可視域において80%前後またはそれ以上の優れた光透過率を示し、赤外域においては800~1100nmの範囲内のある波長より長波長側の赤外線

れた赤外線カットオフ機能を有している。実施例1および2のようにマトリックスが金属アルコキシドから形成された完全無機質の透明膜の方が、赤外線カットオフ効果が高く、より低波長側から赤外線をカットオフし、可視域に近接した部分から全面的に赤外線を80%以上カットオフすることができるという非常に優れたカットオフ効果を示す。

【0065】比較例1のATO含有膜では、1200nmでも赤外線カットオフ率は30%強に過ぎず、赤外線カットオフ効果は非常に劣っていた。この場合、赤外線カットオフ率が80%を超えるのは波長1630nm以上であり、赤外線カットオフ材として実用にはならない。

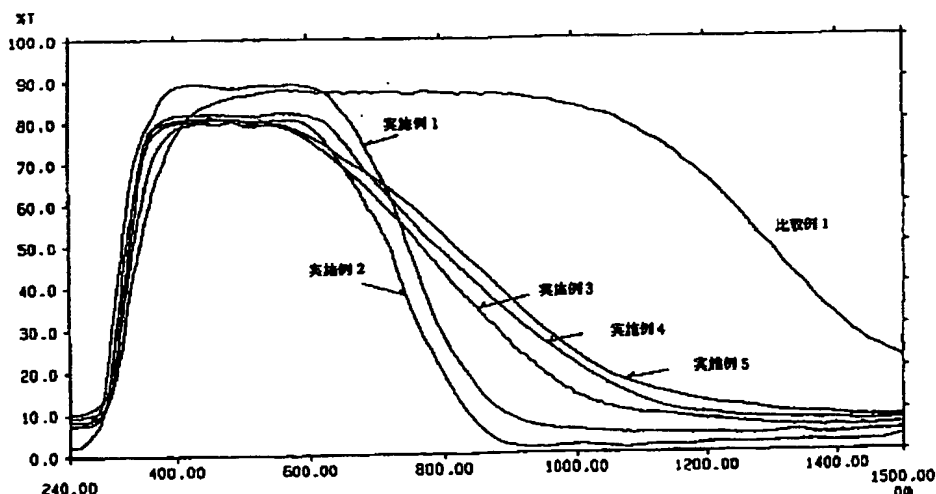
【0066】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の赤外線カットオフ膜は、(1)可視光に対する透明性が高く、しかも赤外線に対しては高いカットオフ効果を示し、(2)環境に対して有害な有機溶媒を使用せずに、水系および/またはアルコール系で膜を形成でき、(3)低コストで大面積化が容易であり、しかも量産性に優れている。従って、ハウジングの一般窓、サンルームの屋根材、壁材への利用、あるいは自動車のガラス等に容易に適用することができ、それにより夏期の太陽光の赤外線をほぼ完全に反射させ、冷房等の電力の大幅な節減に役立つ。また、冬期は室内の保温効果の改善にも役立つ。また、本発明の赤外線カットオフ膜は赤外線の照射により検出することができるので、カード等の偽造防止手段としても利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例で得た膜の光透過スペクトルである。

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 7 月 4 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 7

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0 0 3 7】本発明の膜形成材の組成は、ITO 粉末 1 0 0 重量部に対して結合剤（金属アルコキシドは酸化物

としての量、樹脂は固形分としての量）が1 ～ 2 0 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ～ 4 0 0 重量部、より好ましくは 2 0 ～ 2 0 0 重量部の範囲内である。分散媒の水および／またはアルコールの量は、塗布、印刷、噴霧、浸漬などの適用形態に適した粘性が得られるような量であればよいが、通常は ITO 粉末 1 0 0 重量部に対して5 ～ 5 0 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ～ 5 0 0 重量部の範囲内である。